المملكة المغربية

ROYAUME DU MAROC



Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche
Scientifique et de la Formation des Cadres

Présidence du Concours National Commun
École Mohammadia d'Ingénieurs



CONCOURS NATIONAL COMMUN

d'admission dans les Établissements de Formation d'Ingénieurs
et Établissements Assimilés

Session 2014

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière **MP**

Durée **2** heures

Cette épreuve comporte 5 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est ***autorisé***

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties du problème sont relativement indépendantes entre elles.*

Autour de l'eau

Données :

- Numéros atomiques : Z(H) = 1 ; Z(O) = 8.
- Énergie de liaison, en $kJ.mol^{-1}$, à 298 K : E(O-H) = 462 ; E(H-H) = 436 ; E(O=O) = 498.
- Entropie molaire standard, en $J.K^{-1}.mol^{-1}$, à 298 K : $S°(H_{2(g)})$; $°(O_{2(g)})$; $S°(H\ O_{(g)})$.
- Produit de solubilité du carbonate de calcium à 25 °C : $K_s = 5,0.10^{-9}$.
- Constantes d'acidité (à 25 °C) du dioxyde de carbone :

Couples	pKa
, /	$pKa_1 = 6,4$
/	$pKa_2 = 10,3$

- Indicateur coloré :

Indicateur coloré	Couleur		Zone de virage
	Forme acide	Forme basique	
Vert de bromocrésol-rhodamine	Jaune	Bleu	3,8 – 5,4

- Constante de Nernst à 25 °C : $\ln(10) = 0,06$ V.
- Constante des gaz parfaits : R = 8,314 (SI).
- Potentiels standards à 25 °C :

Couple	/ $_{2(s)}$	$_{(s)}$ /
Potentiel standard		

- Les gaz seront considérés parfaits et les solutions aqueuses diluées.
- On assimile les activités des espèces dissoutes au rapport de leur concentration à la concentration standard : avec 1 .

L'eau, plus précieuse pour la vie que toute autre ressource, se raréfie et devient un nouvel enjeu mondial. Même si le volume d'eau sur Terre reste très important, ce dont l'homme a besoin, c'est d'eau potable.

Ce problème propose l'étude de quelques propriétés chimiques de l'eau et des procédés de son traitement. Il est composé de parties totalement

indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

1. De la molécule d'eau au solvant

1.1. Établir la configuration électronique, dans l'état fondamentale, des atomes de la molécule d'eau. En déduire le nombre d'électrons de valence de ces atomes et la représentation de Lewis de ces derniers.

1.2. Donner la représentation de Lewis de la molécule d'eau. En déduire, à partir de la théorie de VSEPR, sa géométrie.

1.3. Justifier alors la valeur numérique de l'angle $(\mathrm{H\widehat{O}H})$ entre les deux liaisons $\mathrm{O-H}$.

1.4. Expliquer pourquoi la molécule d'eau est polaire.

1.5. Définir les termes <<polaire>>, <<dissociant>> et <<ionisant>> et citer les grandeurs physiques qui leur sont associées.

1.6. Quelles sont les trois étapes qui interviennent lors de la dissolution d'un composé solide ionique dans l'eau (on pourra raisonner sur le chlorure de sodium $\mathrm{Cl}_{(s)}$) ?

1.7. Faire un schéma représentant l'organisation des molécules d'eau autour des ions.

2. Étude cristallographique de l'eau solide

L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques. La glace ordinaire, variété stable à 273 K et sous 1 bar, est la glace Ih (I = ice, h = hexagonal). Sa structure est hexagonale. Dans cette structure, les atomes d'oxygène occupent tous les emplacements des atomes d'une maille élémentaire de type hexagonal compact (hc), de paramètres $a = 451$ pm et $c = 736$ pm, c étant la hauteur de la maille. De plus, des atomes d'oxygène supplémentaires sont positionnés par rapport aux précédents par une translation de —.

2.1. Donner les caractéristiques (angles, paramètres de maille) du système hexagonal.

2.2. Représenter une maille élémentaire de la glace Ih. On placera les atomes d'oxygène et on indiquera l'environnement en atomes d'hydrogène d'un seul des atomes d'oxygène.

2.3. Déterminer le type d'interstices du réseau (hc) occupés et la proportion d'occupation de ces sites.

2.4. Combien y a-t-il de molécules d'eau par maille élémentaire ? En déduire le nombre de liaisons hydrogène par maille.

2.5. Quelles sont les interactions intermoléculaires responsables de la cohésion de la glace ? Expliquer brièvement la nature de ces liaisons.

2.6. L'énergie de sublimation de la glace est de l'ordre de 49,8 $\mathrm{kJ.mol^{-1}}$. Donner l'ordre de grandeur de l'énergie des liaisons hydrogène dans la glace. Comparer à une liaison covalente.

2.7. Calculer littéralement et numériquement la masse volumique ρ_{Ih} de la glace Ih. Commenter.

2.8. Justifier pourquoi la densité de la glace est inférieure à celle de l'eau liquide.

3. Stabilité thermodynamique de l'eau

On étudie la réaction de décomposition de l'eau vapeur d'équation bilan :

$$_{(g)} \qquad _{2(g)} \qquad _{2(g)}$$

3.1. En accord avec les données et en précisant l'état physique des composés, écrire l'équation chimique de la réaction associée à l'enthalpie molaire standard de liaison $\text{A}-\text{B}$ pour une molécule diatomique.

3.2. Calculer la variance du système en réaction. Quels facteurs d'équilibre peut-on fixer pour déterminer complètement l'équilibre ?

3.3. Calculer la valeur de l'enthalpie molaire standard $\Delta_r\text{H}°(298)$ et celle de l'entropie molaire standard $\Delta_r S°(298)$ de la décomposition de l'eau vapeur à 298 K. Commenter le signe de ces deux grandeurs. Expliquer pourquoi la décomposition de l'eau est favorisée par une élévation de température.

3.4. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r\text{G}°(298)$ de la réaction de décomposition de l'eau vapeur, à 298 K sous 1 bar. Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible dans ces conditions ? Sinon, peut-on la rendre possible avec un bon initiateur ?

3.5. L'enthalpie libre standard de la décomposition de l'eau vapeur est donnée par la relation :

$\text{G}°(\text{T}) = 495000 - 7{,}8.\text{T}.\ln(\text{T}) - 33.\text{T} - 0{,}01.\text{T}^2$, avec $\text{G}°(\text{T})$ en J.mol^{-1} et T en K.

Dans un réacteur maintenu à la température et à la pression constante de 1 bar, on introduit un mélange comprenant 0,9 mol de O, 1/30 mol de O_2 et 2/30 mol de H_2.

Dans quel sens évolue le système ? Déterminer la composition du mélange atteint par le système réactionnel à l'état final.

4. Étude cinétique de la décomposition de l'eau vapeur

On étudie la cinétique de la réaction de décomposition de l'eau vapeur à une température T dans un récipient de volume V constant. Cette réaction, d'ordre 1, est modélisée par l'équation bilan donnée dans la partie 3.

À l'instant initial $\text{t} = 0$, on introduit une quantité de matière n_0 d'eau à l'état gaz et on suit l'évolution de la pression partielle en vapeur d'eau $\text{P}(\text{H}_2\text{O}_{(g)})$ au cours du temps. On obtient les résultats du tableau ci-dessous :

t en s	0	2	4	10	20	30
$\text{P}(\text{H}\ \text{O}_{(g)})$ en bar	20,00	18,76	17,61	14,55	10,58	7,70

4.1. Montrer que la concentration en eau vapeur est donnée par :

$[H\ O_{(g)}] = [H\ O_{(g)}]_0.\exp(-\quad t)$. En déduire l'expression de la pression partielle $P(H\ O_{(g)})$. On notera P_0 la pression initiale dans le récipient et la constante de vitesse de la réaction étudiée.

4.2. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k.

4.3. La sonde de pression qu'on utilise pour suivre la cinétique de la réaction nous donne la pression totale P du mélange gazeux. Exprimer la pression partielle $P(H_2O_{(g)})$ en fonction de la pression totale P.

4.4. On mesure le temps de demi-réaction aux deux températures et $T_2 = 1500$ K. On obtient $t_{1/2}(T_1) = 1841$ s et $t_{1/2}(T_2) = 0{,}256$ s. Déterminer littéralement et calculer numériquement l'énergie d'activation (supposée indépendante de la température) de la réaction de décomposition de l'eau vapeur et le facteur préexponentiel.

4.5. Calculer la température T à laquelle a été réalisée l'expérience de décomposition de l'eau vapeur décrite ci-dessus.

4.6. Conclure, en le justifiant, quant à la stabilité de l'eau à l'état vapeur la température ambiante.

5. Alcalimétrie d'une eau

La qualité de l'eau dépend de trois paramètres : le pH, l'alcalinité et la dureté. On réalise l'analyse d'une eau. La mesure du pH donne une valeur de 8,3.

L'alcalinité* d'une eau est principalement due à la présence d'ions carbonate et hydrogénocarbonate.

On définit le *titre alcalimétrique complet (T.A.C.) d'une solution par le volume, exprimé en mL d'une solution d'acide fort à 0,020 mol.L*$^{-1}$ *en ions* $H\ O^+$*, nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de vert de bromocrésol rhodamine.*

**Alcali : de l'arabe "al cali", algue dont on extrait la soude.*

5.1. Sur un axe gradué en pH, établir le diagramme des espèces prédominantes des deux couples auxquels appartient l'ion hydrogénocarbonate.

5.2. Déterminer, en justifiant, l'espèce prédominante dans l'eau qu'on désire analyser au point de vue alcalinité ?

On prélève un échantillon $V = 50$ mL de cette eau que l'on dose par une solution titrée d'acide chlorhydrique de concentration $C_{HCL} = 20.10^{-3}$ mol.L^{-1}. On ajoute quelques gouttes de l'indicateur coloré *vert de bromocrésol-rhodamine.* Le volume de la solution d'acide chlorhydrique versée à l'équivalence est $V_{HCL} = 17{,}5$ mL.

5.3. Faire un schéma annoté du montage expérimental.

5.4. Quelle verrerie doit-on utiliser pour prélever le volume $V = 50$ mL d'eau à doser ?

5.5. Quelle est la couleur de l'indicateur coloré au début du dosage ? Justifier la réponse.

5.6. Quel est l'ordre de grandeur du pH à l'équivalence de ce titrage ? Justifier la réponse.

5.7. Écrire l'équation-bilan de la réaction chimique de dosage. Justifier que cette réaction est quantitative.

5.8. Calculer la concentration molaire $C(HCO_3^-)$ en ions hydrogénocarbonate dans l'eau analysée. En déduire le *T.A.C.* de cette eau.

5.9. Une eau est considérée potable si elle a un *T.A.C.* inférieur ou égal à 50. Que pensez-vous de l'eau analysée ?

La décarbonatation de l'eau a pour but d'éliminer les ions hydrogénocarbonate ainsi que les ions calcium auxquels ils sont associés. Un procédé de décarbonatation repose sur l'électrolyse de l'eau. L'eau traverse une région où règne un champ électrique produit par un ensemble d'électrodes, cathodes et anodes, placées en alternance.

À l'anode, l'eau est oxydée en dioxygène en milieu acide. Les ions H produits réagissent avec les ions hydrogénocarbonates pour former l'acide carbonique.

À la cathode, l'eau est réduite en dihydrogène en milieu basique. Les ions hydroxydes OH^- produits entraînent la précipitation du carbonate de calcium.

5.10. Écrire les demi-équations rédox ayant lieu à chaque électrode.

5.11. Écrire l'équation-bilan de la réaction chimique de précipitation du carbonate de calcium et celle de formation de l'acide carbonique. Calculer leurs constantes d'équilibre respectives. Commenter.

6. Élimination du manganèse dans l'eau naturelle

Une eau naturelle très chargée en manganèse dissous a une couleur noire et un goût désagréable.

On dispose d'une eau naturelle de pH égal à 7,3 et qui contient des ions manganèse à une concentration $c = 2{,}0.10^{-6}$ mol.L^{-1}.

On se propose d'étudier l'élimination des ions manganèse dans cette eau en les oxydant en dioxyde de manganèse au moyen des ions permanganate, MnO_4^-. Ces derniers sont aussi transformés en dioxyde de manganèse qu'on élimine ensuite par filtration.

6.1. Justifier que l'ion manganèse est oxydable par l'ion permanganate à

6.2. Écrire les demi-équations et l'équation-bilan de la réaction d'oxydation ayant lieu dans ces conditions. Montrer que cette réaction peut être considérée comme quasi-totale.

Dans 1000 L d'eau à traiter, on ajoute 10^{-3} mol de permanganate de potassium (sel très soluble) à la température 25 °C.

6.3. Calculer les potentiels rédox des deux couples mis en jeu à cette température.

6.4. Calculer la concentration molaire en ions manganèse résiduels en fin de réaction.

6.5. Conclure quant à la conformité sachant que la norme en ions manganèse dans une eau potable est $c_n = 9{,}0.10^{-7}$ mol.L^{-1}.

FIN DE L'ENONCE.